

С.С. Новосад, І.С. Новосад

Фото- і термостимульовані процеси в фотохромних кристалах $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
тел. (0322) 964-679, e-mail: novosadis@rambler.ru*

Вивчено фото- і термостимульовані процеси в фотохромних кристалах $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu,I}$, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера. Встановлено, що на ефективність фотохімічних перетворень (ФХП) в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ впливає концентрація домішки міді, температура, а також гомологічна аніонна домішка. Зроблено припущення, що поява безструктурного додаткового фонового поглинання в області прозорості після оптичного опромінення зразків слабо легованих кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ зумовлена фоторозпадом світлочутливих центрів $\{(V_{\text{Cd}}^{2-} - V_{\text{I}}^{+}) - \text{Cu}_i^{+}\}$. В кристалах бромистого кадмію із значною концентрацією домішки міді ФХП в основному пов'язані зі зміною зарядового стану активаторних центрів. При опроміненні таких матеріалів ультрафіолетовим світлом з області фоточутливості відбувається розпад комплексних центрів $\{(\text{Cu}_{\text{Cd}}^{+}) - \text{Cu}_i^{+}\}$ і виникнення центрів $\text{Cu}_{\text{Cd}}^{2+}$ та колоїдних металічних частинок nCu^0 . В сильно легованих системах кінетика фотостимульованого процесу забарвлення, крім зміни зарядового стану активаторних центрів, визначається також умовами опромінення внаслідок зміни оптичних властивостей і товщини опроміненого шару зразків. Зворотній процес термічного знебарвлення $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ проходить через окислення центрів Cu^0 іонами $\text{Cu}_{\text{Cd}}^{2+}$ за допомогою процесу міграції дірок термоделокалізованих з двоохарядних іонів міді до колоїдних металічних частинок.

Ключові слова: $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$, фотохромні матеріали, спектри поглинання, фотоіндуковані смуги, фотохімічні перетворення, світлочутливі центри, фотоелектретний стан.

Стаття поступила до редакції 02.07.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Раніше [1-3] виявлено, що дії ультрафіолетового (УФ) світла чи високо енергетичної іонізуючої радіації призводить до змін оптичних, люмінесцентних та фотоелектричних властивостей фотохромних кристалів бромистого кадмію з домішкою міді. Показано, що отримані світлочутливі системи на основі $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ можуть використовуватись в якості оптично реєструючих середовищ з високим ступенем збереження інформації, а також як детектори для дозиметрії УФ-світла. Зроблено припущення, що ФХП в цій системі в основному пов'язані зі зміною зарядового стану активаторних центрів. Опромінення фотохромних кристалів при кімнатній температурі УФ-світлом з області фоточутливості призводить до послаблення поглинання, зумовленого іонами Cu^+ , та появи фотоіндукованого поглинання, пов'язаного з Cu^{2+} -центрами та колоїдними утвореннями nCu^0 . В даній роботі з метою уточнення вірогідних механізмів фото- і термостимульованих хімічних перетворень, узагальнено раніше опубліковані [1-4] та отримані нові результати дослідження впливу концентрації

домішки, різних типів випромінювання і температури на оптичні та фотоелектричні властивості кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$.

І. Експериментальна частина

Для дослідження використовувались кристали $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu,I}$, вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера із солі кваліфікації "чда", додатково очищеної комплексним методом [5]. Легування CdBr_2 проводилось з розплаву при введенні в шихту домішок CuCl , CuBr і CdI_2 . Зразки виготовлялись методом сколювання по площинах спайності та вирізались лезом бритви у вигляді пластин розміром $\sim 15 \times 15 \times 1 \text{ мм}^3$. Спектри оптичного поглинання зразків при кімнатній температурі ($\sim 295 \text{ К}$) досліджувались з допомогою спектрофотометра "Specord M-40". Дослідження оптичних спектрів при 85 К проводилось в металічному кріостаті в умовах вакуума $\sim 10^{-3} \text{ Торр}$ на установці змонтованій на базі монохроматора спектрофотометра СФ-4А. Як джерела світла використовувались воднево-дейтерієва лампа ДДС-30 і галогенна лампа розжарення типу КГМ 12-100. Реєстрація інтенсивності світла відбувалась за

допомогою фотоелектронного помножувача ФЭУ-18А, сигнал з якого підсилювався підсилювачем постійного струму і подавався на двохкоординатний реєструючий прилад ПДА-1. Живлення фотопомножувача здійснювалось від випростувача стабілізованого ВС-22.

Для дослідження електрофізичних властивостей отриманих кристалів використовувалась методика, описана в [2]. При дослідженні електретних властивостей зразки розміщувались між ізолюючими контактами вимірного конденсатора. Електричне поле з напруженістю $\sim 2 \cdot 10^3$ В/см, яке прикладалось до зразка під час фотополяризації, було паралельне до напрямку поширення світла і перпендикулярне до площин спайності кристала. Фотопровідність вимірювалась вздовж поверхні зразка. Забарвлення кристалів проводилось при температурі 295 К випромінюванням азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda=337,1$ нм) або випромінюванням ксенонової лампи ДКсЭл-1000 з використанням оптичного фільтру з пропусканням в області від 260 до 400 нм. Спектри фотодеполяризації фотоелектретного стану (ФД ФЕС) (спектральну чутливість) та фотопровідності в діапазоні 250–550 нм вимірювались при постійному числі квантів збуджуючого світла для різних довжин хвиль, що досягались шляхом зміни ширини щілин монохроматора спектрофотометра СФ-4А. В більш довгохвильовій області вимірювання проводились при постійних ширинах щілин монохроматора $\sim 0,02$ – $0,03$ мм. Струми фотодеполяризації реєструвались в діапазоні 10^{-12} – 10^{-14} А з допомогою електрометричного вольтметра ВК2-16 і записувались потенціометром КСП-4. Для зменшення впливу неконтрольованих підсвіток в області максимальної фоточутливості на результати дослідження спектри фотодеполяризації знімалися зі сторони довгих хвиль. Температура зразків контролювалась диференціальною мідь-константановою термопарою. Термо-е.р.с. термопарі вимірювалась з допомогою вольтметра В7-21А.

II. Результати та їх обговорення

Результати дослідження впливу концентрації домішки на спектри оптичного поглинання $\text{CdBr}_2\text{:Cu}$ при кімнатній температурі подано на рис. 1 і 2. Із рис. 1а видно, що спектр поглинання кристала з концентрацією домішки $\sim 0,02$ мас.% до забарвлення в прикраєвій області містить слабку активаторну смугу з максимумом при 302–305 нм (крива 1). Оптичне забарвлення зразка протягом 10 с призводить до послаблення цієї смуги і появи в довгохвильовій області додаткового суцільного поглинання, на фоні якого проявляються дві слабкі смуги (крива 2). При збільшенні концентрації домішки на порядок спостерігається зростання активаторної смуги поглинання 305 нм та фотоіндукованих смуг з максимумами близько 395 і 605 нм приблизно в 3 рази до і після забарвлення зразка, відповідно (пор. криві 1 і 2 на рис. 1а і 1б).

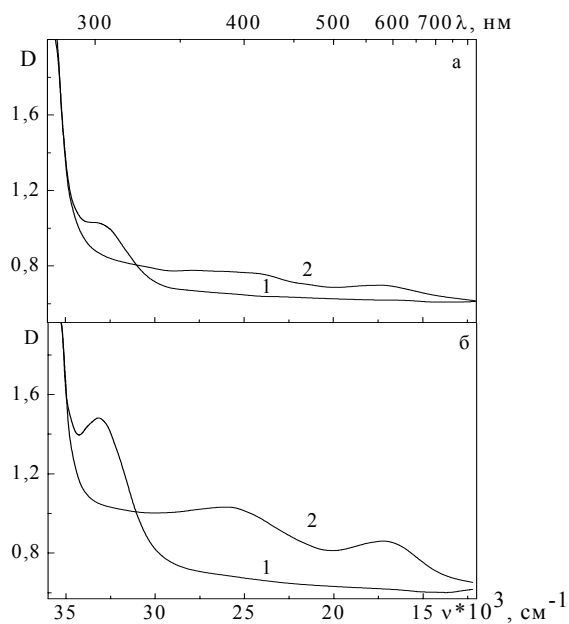


Рис. 1. а – Спектри поглинання кристала $\text{CdBr}_2\text{:}0,02$ мас.% CuBr до забарвлення (1) і після забарвлення протягом 10 с (2).

б – Спектри поглинання кристала $\text{CdBr}_2\text{:}0,2$ мас.% CuBr до забарвлення (1) і після забарвлення протягом 10 с (2).

З результатів, поданих на рис. 2а, випливає, що спектр поглинання незабарвленого кристала

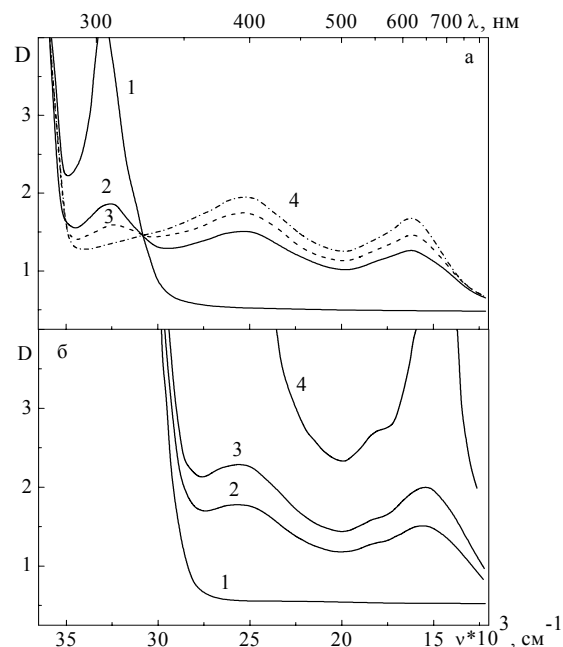


Рис. 2. а – Спектри поглинання кристала $\text{CdBr}_2\text{:}2,0$ мас.% CuBr до забарвлення (1) і після забарвлення протягом 5 с (2), 10 с (3) і 3 хв (4).

б – Спектри поглинання кристала $\text{CdBr}_2\text{:}5,6$ мас.% CuBr до забарвлення (1) і після забарвлення протягом 5 с (2), 10 с (3) і 3 хв (4).

$\text{CdBr}_2:2,0 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$ має відносно інтенсивну смугу з максимумом близько 310 нм, зумовлену центрами Cu^+ (крива 1). При збільшенні часу оптичного забарвлення від 5 с до 3 хв значне послаблення смуги 310 нм супроводжується зростанням приблизно за однаковим нелінійним законом інтенсивності фотоіндукованих смуг 395 і 625 нм, пов'язаних з центрами Cu^{2+} і $n\text{Cu}^0$, відповідно (криві 2–4). Поглинання іонів Cu^+ в $\text{CdBr}_2:5,6 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$ до забарвлення зразка є надзвичайно інтенсивне, тому реєструється тільки довгохвильовий спад смуги (рис. 2б, крива 1). Після оптичного опромінення цього кристала протягом 5 і 10 с поява смуг 395 і 650–670 нм не супроводжується просвітленням зразка в області поглинання Cu^+ -центрів (рис. 2б, крива 2 і 3), а при засвітці протягом 3 хв фотоіндуковані смуги вже настільки інтенсивні, що їх максимуми не можна зареєструвати (рис. 2б, крива 4). З'ясовано, що подальше збільшення вмісту домішки до 10,7 мас. % практично не призводить до підвищення ефективності протікання фотохімічних реакцій (ФХР) і відповідно до значних змін спектральних характеристик фотохромного матеріала.

З отриманих спектрів випливає, що співвідношення інтенсивності короткохвильової і довгохвильової фотоіндукованих смуг слабо залежить від часу опромінення кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ УФ-світлом. Проте відмічається зміщення на 5–10 нм в довгохвильову область максимуму смуги поглинання, зумовленої $n\text{Cu}^0$ -центрами. Результати дослідження впливу концентрації домішки CuBr на спектральне положення та інтенсивність активаторної і фотоіндукованих смуг поглинання $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ подані в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив концентрації домішки міді на зміну оптичної густини Cu^+ - ($-\Delta D_1$), Cu^{2+} - (ΔD_2) і $n\text{Cu}^0$ -центрів (ΔD_3) після забарвлення зразків $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ протягом 10 с світлом ксенонової лампи ДКсЭл-1000

Кристал	$-\Delta D_1$	ΔD_2	ΔD_3
$\text{CdBr}_2:0,02 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$	-0,15 (303 нм)	0,11 (395 нм)	0,07 (600 нм)
$\text{CdBr}_2:0,2 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$	-0,45 (305 нм)	0,35 (395 нм)	0,23 (605 нм)
$\text{CdBr}_2:2,0 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$	-2,15 (310 нм)	1,22 (395 нм)	0,97 (625 нм)

З таблиці видно, що збільшення концентрації домішки в шихті на два порядки призводить до зростання оптичної густини в фотоіндукованих смугах приблизно на порядок. При цьому спостерігається послаблення смуги Cu^+ -центрів приблизно в 20 раз. Характерним є те, що концентрація домішки міді практично не впливає на спектральне положення смуги, зумовленої Cu^{2+} -центрами. Проте при збільшенні числа іонів міді в фотохромному матеріалі відмічається зміщення максимумів активаторної (на 7 нм) і довгохвильової

фотоіндукованої (на 25 нм) смуг в область менших енергій.

Залежності додаткової оптичної густини ΔD (або оптичної густини почорніння) в максимумах смуг поглинання 395 і 625 нм від часу забарвлення зразка $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ азотним лазером ЛГП-21 нагадують аналогічні залежності для $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$, приведені в роботі [1]. Ці залежності для короткохвильової та довгохвильової смуг подібні і характеризуються швидкою та повільною стадіями. З рис. 3 видно, що кінетичні криві оптичної густини почорніння $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ в координатах $\Delta D - \ln t$ мають S-подібний вигляд. Для середньої стадії вони добре апроксимуються прямими лініями. Отримані залежності $\Delta D = f(\ln t)$ є подібними до сенситометричних характеристик фотоматеріалів на

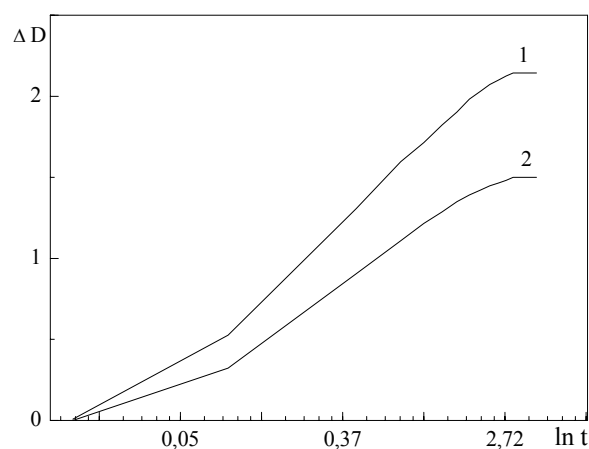


Рис. 3. Залежності додаткової оптичної густини ΔD від часу забарвлення при 295 К кристала $\text{CdBr}_2:2 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$ в максимумах індукованих світлом смуг поглинання 395 (1) і 625 нм (2).

основі AgCl або AgBr , які використовуються для дозиметрії іонізуючих випромінювань [6].

У спектрах поглинання забарвлених при однакових умовах зразків бромистого кадмію з домішками CuCl (1,0 мас. %) і CuBr (2,0 мас. %) спостерігаються одні і ті ж фотоіндуковані смуги майже з однаковою інтенсивністю. Наявність домішки хлору в $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$ практично не впливає на спектроскопічні характеристики центрів активаторної природи. Світлочутливі системи $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ і $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$ досить стабільні в часі. Додаткове легування $\text{CdBr}_2:\text{CuBr}$ домішкою CdI_2 спонукає до значного зростання інтенсивності поглинання в прикраєвій області, зумовленого домішкою йоду [4]. Це призводить до того, що на фоні поглинання, пов'язаного з аніонною домішкою, смуга Cu^+ -центрів селективно не проявляється. Після опромінення матеріала світлом азотного лазера відмічається зменшення активаторного поглинання в короткохвильовій області та виникнення додаткових смуг поглинання 395–400 і 620–625 нм. Експозиційні характеристики (залежності зміни оптичної густини

ΔD від часу забарвлення) матеріала $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{I}$ також добре апроксимується залежністю $\Delta D \sim \ln t$.

В процесі рентгенівського збудження ФХР в системах $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$ і $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{I}$ при 295 К протікають відносно слабо. При експозиційній дозі 1,0–1,5 Кл/кг значення ΔD в максимумах смуг поглинання, пов'язаних з Cu^{2+} і $n\text{Cu}^0$, в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$ досягає величини 0,05–0,15 [2]. З пониженням температури зразків від 295 до 85 К фотохімічні процеси в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ при оптичному, лазерному і рентгенівському опроміненні значно послаблюються. Особливо це характерно для кристалів з малою концентрацією домішки міді. Спектри поглинання забарвлених зразків слабо легованих кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ при 85 К також містять смуги, пов'язані з центрами Cu^+ , Cu^{2+} і $n\text{Cu}^0$.

Спектр фотопровідності незабарвленого $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$ при кімнатній температурі характеризується неелементарною смугою з максимумами близько 321 і 342 нм та сходинкою біля 285 нм (рис. 4, крива 1). Забарвлення кристала УФ-світлом призводить до послаблення основної смуги фотопровідності приблизно в 7 раз та до виникнення слабких смуг в області 400–650 нм (рис. 4, крива 2). У спектрі ФД ФЕС незабарвленого зразка $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$, фотополяризованого з області максимума fotocутливості 352 нм, при температурі 295 К спостерігаються слабка смуга 285 нм, характерна для основи кристала [2], неелементарна інтенсивна активаторна смуга з максимумом близько 352 нм та сходинка в області 330 нм (рис. 5, крива 1). Спектр ФД ФЕС незабарвленого зразка $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{I}$, фотополяризованого з області максимума fotocутливості 350 нм, при 295 К містить неелементарну інтенсивну смугу 350 нм та ряд слабких смуг в довгохвильовій області (рис. 5, крива 2).

Виявлено [2], що забарвлення $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$, призводить до послаблення смуги ФД ФЕС при 352 нм, при цьому спостерігається збільшення інтенсивності смуги 330 нм та виникнення смуг з максимумами близько 515 та 610 нм. Особливим є те, що fotocутливість забарвленого зразка в області смуги поглинання Cu^{2+} -центрів є відносно слабкою. Крива термостимульованої деполізації (ТСД) незабарвленого зразка $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$, поляризованого при температурі 350 К з наступним охолодженням до температури 90 К характеризується інтенсивним неелементарним піком в області 275–280 К і слабшим піком при 310–315 К [2]. Зміна напрямку зовнішнього поляризуючого електричного поля на протилежний не впливає на положення низькотемпературного піка ТСД. Температурне положення піка також не змінюється при зміні температури поляризації в області 280–360 К. Такі особливості поведінки піка ТСД при 275–280 К характерні для дипольної релаксації. Положення піка з максимумом близько 310 К, навпаки, суттєво залежить від напрямку поляризуючого електричного поля і від температури поляризації зразка. Підвищення температури поляризації приводить до

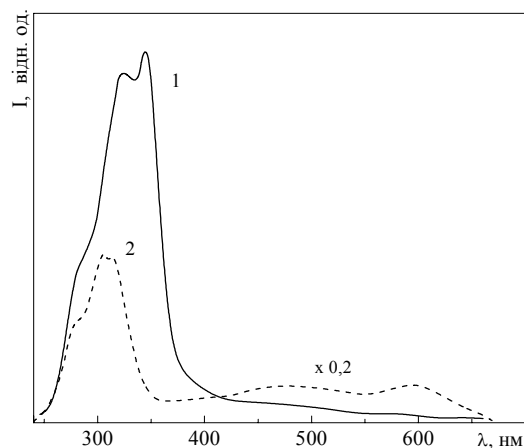


Рис. 4. Спектри фотопровідності кристала $\text{CdBr}_2:1 \text{ мас.}\% \text{ CuCl}$ при 295 К до забарвлення (1) і після забарвлення (2).

зміщення цього піка в область вищих температур. Отже, з цих даних випливає, що пік при 310 К може бути зумовлений релаксацією об'ємного заряду [2].

Фотохромні кристали $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ не мають оптичного знебарвлення. Відновлення оптичних, фотоелектричних та фотоелектретних властивостей зразків відбувається після прогріву їх до температур 280–300 °С. Термічне знебарвлення обох фотоіндукованих смуг слабо легованих кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ і $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$ відбувається одночасно в одну стадію за однаковим законом. Збільшення концентрації домішки у фотохромному матеріалі $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ приводить до появи нової стадії в області нижчих температур [2]. Прогрів забарвлених зразків $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{I}$ до температури 280–300 °С також призводить до відновлення їх вихідних спектральних характеристик.

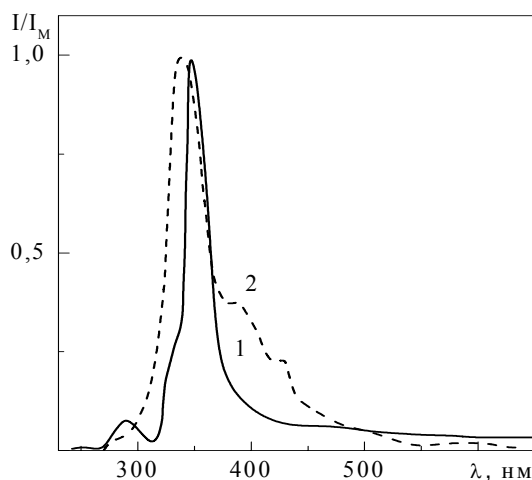


Рис. 5. Спектри ФД ФЕС кристалів $\text{CdBr}_2:1,0 \text{ мас.}\% \text{ CuCl}$ (1) і $\text{CdBr}_2:0,5 \text{ мас.}\% \text{ CuBr}$, $0,5 \text{ мас.}\% \text{ CdI}_2$ при 295 К.

Отримані результати досліджень погоджуються з даними роботи [7], де на основі аналізу спектрів поглинання поляризованого світла $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ показано, що в ґратці цього фотохромного матеріала є два положення іонів домішки міді. Перше – це положення, в якому іон Cu^+ заміщує іон Cd^{2+} в регулярному вузлі в октаедричному оточенні шести іонів броміду, а друге – в якому іон Cu^+ знаходиться в міжвузлі в октаедричних пустотах, утворених двома шарами іонів галоїду, між якими є зв'язок Ван-дер-Ваальса.

Базуючись на результатах дослідження спектральних характеристик $\text{CdI}_2:\text{Cu}$ [8], $\text{CdS}:\text{Cu}$ і $\text{CdS}:\text{Ag}$ [9,10], можна припустити, що при активації CdBr_2 з розплаву Cu^+ в процесі заміщення Cd^{2+} однозарядним домішковим іоном компенсація негативного заряду утворених акцепторних центрів $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$ можлива міжвузловинними іонами Cd_i^+ і Cu_i^+ або аніонними вакансіями V_1^+ . Між близько розміщеними акцептором і донором діють сили кулонівського притягання. Це призводить до утворення нейтральних світлочутливих комплексів (асоційованих донорно-акцепторних пар) типу $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-V_1^+\}$, $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cd}_i^+\}$ і $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$.

Компенсація заряду акцепторних центрів $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$ донорами Cu_i^+ в бромистому кадмії енергетично вигідна, оскільки Cu^+ характеризується меншим іонним радіусом, ніж Cd^{2+} [5,11]. З дипольними центрами $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$ пов'язується пік при 280 К, виявлений на кривих ТСД термоелектретного стану незабарвленого фотохромного матеріала $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$.

Враховуючи результати дослідження впливу оптичного опромінення на спектральні характеристики кристалів CdBr_2 і $\text{CdBr}_2:\text{Ag}^+$ [12-14] можна вважати, що в кристалах бромистого кадмію катіонні вакансії V^{2-}_{Cd} разом з аніонними вакансіями V_1^+ і міжвузловинними іонами кадмію Cd_i^+ утворюють світлочутливі асоціати $\{(V^{2-}_{\text{Cd}}-V_1^+)-\text{Cd}_i^+\}$. Під час оптичного опромінення протікання ФХП в CdBr_2 та в слабо легovanому фотохромному матеріалі $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ очевидно спричинено фотостимульованим розпадом цих асоціатів в результаті захоплення нерівноважних електронів центрами Cd_i^+ при фотоіонізації іонів Br^- . В процесі асоціації атоми Cd_i^0 утворюють металічні частинки $n\text{Cd}^0$, які зумовлюють появу безструктурного додаткового фонового поглинання в області прозорості. Генеровані оптичним збудженням фотодірки Br^0 захоплюються V^{2-}_{Cd} , які разом з V_1^+ формують нові комплексні центри $\{(V^{2-}_{\text{Cd}}-\text{Br}^0)-V_1^+\}$.

В кристалах бромистого кадмію зі значною концентрацією домішки міді ФХП в основному пов'язані зі зміною зарядового стану активаторних центрів. При опроміненні кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ УФ-світлом, яке ефективно поглинається в прикраєвій області центрами Cu^+ , в результаті фототермічної делокалізації електронів від Cu^+_{Cd} до Cu_i^+ утворюються центри $\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}}$. Це призводить до зникнення сили кулонівського притягання між компонентами донорно-акцепторних (ДА) пар $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$ і відповідно до їх розпаду. На користь даного припущення свідчить той факт, що кристали

$\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ слабо забарвлюються під час опромінення рентгенівськими квантами, оскільки в даному випадку електронні збудження релаксують в основному на власних дефектах кристала [15].

Активаторна смуга 303–310 нм, що селективно спостерігається в спектрах поглинання незабарвлених кристалів бромистого кадмію з домішкою міді 0,02–2,0 мас.%, може бути приписана внутрішньоіонному переходу $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$, заборона на який частково знімається за рахунок зміщення іона Cu^+ відносно центра ліганду, утвореного з іонів Br^- , або пов'язана з дозволеними переходами $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$ в активаторних центрах [4,16]. Значне зростання інтенсивності цієї смуги при збільшенні концентрації домішки в фотохромному матеріалі та незначне послаблення її інтенсивності в спектрі поглинання $\text{CdBr}_2:0,05 \text{ мол.}\% \text{ CuBr}$ при підвищенні температури від 77 до 280 К [7] свідчить на користь другої гіпотези.

Зменшення чутливості до оптичного опромінення при легуванні фотохромного матеріала $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ домішкою CdI_2 можна пояснити тим, що іони I^- в CdBr_2 є конкуруючими центрами захоплення дірок, оскільки вони характеризуються меншою електронегативністю ніж іони Br^- [15]. В результаті цього імовірність захоплення дірок центрами $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$ зменшується. Це призводить до того, що світлочутливі комплексні центри $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$ в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{I}$ більш стійкі до дії фотоактивного світла. Оскільки при легуванні $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ домішкою хлору, яка характеризується більшою електронегативністю ніж іони Br^- , імовірність захоплення дірок центрами $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$, навпаки, зростає, то розпад світлочутливих центрів $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$ і відповідно фотоліз під дією оптичного опромінення в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}, \text{Cl}$ проходить з більшою ефективністю.

S-подібний вигляд кінетики оптичної густини почорніння є характерний для твердотільної реакції. Він включає в себе початковий, так званий індукційний період, коли швидкість ФХП зростає, потім процес сповільнюється і виходить на насичення. Насичення фотостимульованих перетворень зумовлене тим, що в процесі експозиції концентрація утворених продуктів фотолізу в світлочутливих матеріалах лімітується кількістю вихідних центрів Cu^+ . В сильно легованих кристалах $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ при оптичному опроміненні фотохімічні процеси в основному протікають в приповерхневій частині зразка. В таких системах кінетика фотостимульованого процесу забарвлення, крім зміни зарядового стану активаторних центрів, визначається також умовами опромінення внаслідок зміни оптичних властивостей і товщини опроміненого шару зразка.

Результати досліджень вказують на наявність колоїдного механізму забарвлення в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$. Відомо [17], що енергія активації формування колоїдних центрів включає в себе енергії активації дифузії рухливого дефекта та утворення асоціата. Тобто енергія електронного збудження перетворюється в потенціальну енергію системи

{кристал+“дифузанти”}, що змінює потенціальний бар’єр для міграції. Атермічна дифузія проходить, якщо збуджений стан центра відповідає антизв’язуючій орбіталі або дифузійний стрибок проходить в результаті переходу з мінімуму потенціальної енергії атома з основного в збуджений стан [17].

На основі розглянутих матеріалів можна припустити, що механізм асоціації мілких донорів в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$, аналогічно як в $\text{CdS}:\text{Cu}^+$ [17], полягає в наступному. В процесі фотолізу утворені донори Cu_i^0 при температурі засвітки мігрують по кристалі і при захопленні електрона двома розміщеними поруч Cu_i^0 утворюється асоціат, який стабілізується ковалентним зв’язком між цими дефектами. При наступному захопленні іона Cu_i^+ таким асоціатом утворюється колоїдна частинка $n\text{Cu}^0$. При цьому утворений асоціат спричинює більш глибокий енергетичний рівень в забороненій зоні.

Зсув положення і зміна амплітуди довгохвильової фотоіндукованої смуги в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ при збільшенні концентрації домішки і часу забарвлення зумовлені зміною розмірів і форми колоїдних частинок $n\text{Cu}^0$. Оптичні властивості колоїдних утворень визначаються тим, що падаюча електромагнітна хвиля розсіюється на металічних частинках і поглинається речовиною цих частинок [18]. Коефіцієнти розсіювання α_p і послаблення α_0 скупчення металічних частинок визначаються їх геометричними параметрами, концентрацією та оптичними постійними речовини частинок і середовища, в якому вони знаходяться.

Слабкий вплив ФХП на спектр рівнів захоплення та електронні стани люмінесцентних центрів в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ [1,4] вказує на те, що колоїдні центри міді, які виникають під час експозиції матеріалів, розподіляються нерівномірно і концентруються в окремих місцях, скоріше за все на дислокаціях та інших протяжних дефектах структури. В шаруватих системах краєві дислокації є типовими структурними дефектами [5,18]. Поверхневий заряд, локалізований в місцях виходу краєвих дислокацій, може понижувати термодинамічний бар’єр при утворенні зародку металічних кластерів на поверхні. Місця обриву поверхні, сходинки сколу служать місцями переважного скупчення великих за розміром металічних частинок (~300–400 нм) [18].

Із спектрів фотопровідності та ФД ФЕС кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$ і $\text{CdBr}_2:\text{Cu,I}$ впливає, що максимумами їх спектральної чутливості знаходяться в області довгохвильового спаду смуг поглинання, пов’язаних з іонами Cu^+ . Раніше [1] аналогічну особливість було виявлено при дослідженні спектрів збудження фотолюмінесценції $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$. Така закономірність може бути пояснена тим, що при збудженні в області поглинання Cu^+ -центрів фотонісії переважно приймають участь в ФХП, а максимум спектральної чутливості в області 350–352 нм очевидно зумовлений фототермічною іонізацією біля активаторних центрів матриці [5].

Заповнення центрів Cu_i^+ фотоелектронами при забарвленні фотохромних матеріалів збільшує концентрацію носіїв протилежного знаку, захоплених на центрах рекомбінації $(\text{Cu}^+\text{Cd})^-$. З ростом концентрації легуючої домішки зростає вклад розсіювання на продуктах фотолізу. Це призводить до зменшення стаціонарного фотоструму. При дії світла з області поглинання Cu^{2+}Cd фототермічна іонізація цих центрів дуже слабка. Фотоіндукована смуга поглинання 395 нм інтерпретується як смуга переносу заряду в комплексі $(\text{Cu}^{2+}\text{Br}_6)^{4-}$ [2]. Появу слабкої індукованої фотопровідності $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ в області 450–700 нм можна пов’язати зі збудженням електрона з рівня донора Cu^0 , що входить в склад колоїдних центрів [17]. Просторове розділення продуктів фотолізу очевидно призводить до утворення в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ внутрішнього електричного поля, яке також впливає на процеси переносу заряду. По тій причині спостерігається зростання спектральної чутливості ФЕС після забарвлення фотохромного матеріалу [2]. Імовірно в системах $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$, аналогічно як в матеріалах на основі CdI_2 [19], в процесі забарвлення формується фотохромний електретний стан.

Найпростішим механізмом термічного відпаду електронних і діркових центрів забарвлення є їх пряма термічна іонізація і вивільнення електронів або дірок з відповідних центрів захоплення з наступними процесами електронної чи діркової рекомбінації та іонними процесами [20,21]. У зв’язку з цим можливі наступні реакції: а) термостимульоване звільнення дірок з пасток і їх рекомбінація з Cu^0 -центрами; б) термостимульоване звільнення електронів з Cu^0 -центрів і їх рекомбінація з Cu^{2+} -центрами; в) термостимульована міграція Cu^0 -центрів, їх підхід до дефектів, що захопили дірку.

В [20] показано, що термічний відпал діркових Ag^{2+} - і V_2 -центрів в кристалах KCl:Ag може бути зумовлений захопленням дірок з цих центрів одиночними рухливими катіонними вакансіями, з утворенням при цьому рухливих діркових V_F -центрів, які рекомбінують з електронними центрами в кристалі, що приводить до термічного розпаду в одному і тому ж інтервалі температур різного виду електронних центрів забарвлення (F , Ag_c^0 , Ag_a^-). В [22] виявлено, що руйнування центрів Cu^{2+} в CaS відбувається в області температур 325–400 К в одну стадію. В цій же області температур на кривій ТСЛ фосфора спостерігається пік при 370 К. Ці процеси автори пов’язують зі звільненням дірок з іона Cu^{2+} і їх рекомбінацією на електронних центрах.

Для відновлення світлочутливих центрів $\{(\text{Cu}^+\text{Cd})^--\text{Cu}_i^+\}$ в кристалах бромистого кадмію з домішкою міді потрібно також затратити теплову енергію, оскільки центри Cu^{2+}Cd і $n\text{Cu}^0$ просторово розділені. Відновлення вихідного стану попередньо опромінених кристалів в температурному інтервалі 290–300 К можливе шляхом термічної активації електрона, який здійснює ковалентний зв’язок донорів в асоціатах, шляхом збудження його в зону провідності. Це може приводити до розпаду цих

асоціатів та дифузії мілких донорів Cu_i^+ по об'ємі кристала до центрів $(\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}})^-$.

Проте з отриманих результатів та розглянутих літературних даних випливає, що зворотній процес знебарвлення в фотохромних матеріалах на основі $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ скоріше за все проходить через окислення центрів Cu^0 іонами $\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}}$ за допомогою процесу міграції дірок, термоделокалізованих з двоохарядних іонів міді, до колоїдних металічних частинок. Значна імовірність делокалізації дірок з центрів $\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}}$ на аніонне оточення і термостимульована рекомбінація їх з колоїдними утвореннями міді при високій температурі призводить до утворення центрів Cu_i^+ та відокремлення їх від колоїдних частинок nCu^0 , що спричинює дифузійний розпад асоціатів донорів і вихід іонів Cu_i^+ зі стоків в об'єм кристала. Цьому процесу сприяють статичні поля відновлених центрів $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$. Дифузія і локалізація Cu_i^+ біля акцепторних центрів домішки призводить до утворення вихідних світлочутливих диполів $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^--\text{Cu}_i^+\}$. На користь такого механізму свідчить той факт, що кінцева стадія термічного відпалу продуктів фотолізу $\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}}$ і nCu^0 в фотохромних матеріалах на основі $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ відбувається за однаковим законом в області одних температур.

III. Висновки

Вивчено фото- і термостимульовані процеси в фотохромних кристалах $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Cl}$, $\text{CdBr}_2:\text{Cu,I}$. Встановлено, що на ефективність ФХП в фотохромному матеріалі $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ впливає концентрація домішки міді, температура, а також гомологічна аніонна домішка.

Поява безструктурного додаткового фонового поглинання в області прозорості після оптичного опромінення слабо легованих кристалів $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ може бути зумовлена фоторозпадом світлочутливих центрів $\{(\text{V}^{2-}_{\text{Cd}} - \text{V}_1^+) - \text{Cd}_i^+\}$, характерних для матриці.

В неопромінену $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ мідь є хімічно амфотерною домішкою. При впровадженні в міжвузловини кристалічної ґратки вона створює домішкові центри Cu_i^+ донорного типу, а при заміщенні атомів в вузлах кадмієвої підґратки

кристала є однозарядним акцептором $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$. Компенсація негативного заряду утворених акцепторних центрів $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$ можлива як центрами Cu_i^+ , так і міжвузловинними іонами Cd_i^+ або аніонними вакансіями V_1^+ . Між близько розміщеними акцептором і донором діють сили кулонівського притягання, що призводить до утворення в $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ нейтральних світлочутливих комплексів $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^- - \text{V}_1^+\}$, $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^- - \text{Cd}_i^+\}$ і $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^- - \text{Cu}_i^+\}$.

В кристалах бромистого кадмію зі значною концентрацією домішки міді ФХП в основному пов'язані зі зміною зарядового стану активаторних центрів. Опромінення зразків УФ-світлом призводить до розпаду світлочутливих центрів $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^- - \text{Cu}_i^+\}$. При цьому виникнення центрів $\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}}$, так і створення асоціатів nCu^0 , супроводжується зменшенням концентрації центрів, пов'язаних з однозарядними іонами міді.

В сильно легованих фотохромних системах кінетика фотостимульованого процесу забарвлення, крім зміни зарядового стану мідних центрів, визначається також умовами опромінення зразків внаслідок зміни оптичних властивостей і товщини опроміненого шару.

Зворотній процес термічного знебарвлення фотохромного матеріалу $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ проходить через окислення центрів Cu^0 іонами $\text{Cu}^{2+}_{\text{Cd}}$ за допомогою процесу міграції дірок, термоделокалізованих з двоохарядних іонів міді, до колоїдних металічних частинок. Термостимульована рекомбінація дірок з nCu^0 при високій температурі призводить до утворення центрів Cu_i^+ і відокремлення їх від колоїдних частинок, що спричинює дифузійний розпад асоціатів донорів і вихід іонів Cu_i^+ зі стоків в об'єм кристала. Цьому процесу сприяють статичні електричні поля відновлених акцепторних центрів $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$. Дифузія і локалізація Cu_i^+ біля акцепторних центрів домішки призводить до утворення вихідних світлочутливих диполів $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^- - \text{Cu}_i^+\}$.

Новосад С.С. – к.ф.-м.н., провідний науковий співробітник кафедри загальної фізики;

Новосад І.С. – інженер I категорії кафедри загальної фізики.

- [1] О.Б. Лискович, С.С. Новосад, О.Я. Кравчук та ін. Оптико-люмінесцентні властивості кристалів $\text{CdBr}_2:\text{CuCl}$ // *УФЖ*, **40**(9), С. 1001–1005 (1995).
- [2] S.S. Novosad, O.V. Gal'chynskyy, R.O. Kovaluk Effect of ultraviolet light irradiation on electrical properties of $\text{CdBr}_2:\text{Cu}^+$ single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **116**, P. 265–268 (1996).
- [3] S.S. Novosad, B.M. Kostyuk Photostimulated processes in $\text{CdBr}_2:\text{Cu,Pb}$ and $\text{CdBr}_2:\text{Ag,Pb}$ crystals // *Functional Materials*, **5**(2), P. 171–174 (1998).
- [4] S.S. Novosad, I.S. Novosad Influence of iodine impurity on photochemical and emission processes in $\text{CdBr}_2:\text{Cu}$ crystals // *Functional Materials*, **11**(2), P. 258–263 (2004).
- [5] *Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства* / Под ред. А. Б. Лыковича, “Вища школа”, изд-во при Львов. ун-те, Львов. 148 с. (1982).
- [6] Б.П. Голубев *Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений*. Атомиздат, М. 504 с. (1976).
- [7] S. Naoe, K. Kan'no, Y. Nakai Polarized absorption spectra of the Cu^+ center in CdCl_2 and CdBr_2 single crystals // *J. Phys. Soc. Jpn*, **42**(5), P. 1609–1616 (1977).

- [8] С.С. Новосад Вплив фотохімічних перетворень на оптико-спектральні характеристики кристалів йодистого кадмію з домішкою міді // *УФЖ*, **45**(11), С. 1311–1317 (2000).
- [9] А.М. Гурвич *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. Высшая школа, М. 376 с. (1982).
- [10] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман *Неравновесные процессы в фотопроводниках*. Наук. думка, Киев. 264 с. (1981).
- [11] Г.Б. Бокий *Кристаллохимия*. Наука, М. 400 с. (1971).
- [12] С.С. Новосад Спектральні характеристики кристалів бромистого кадмію // *УФЖ*, **46**(1), С. 56–61 (2001).
- [13] А.Б. Лыскович, С.Д. Мартыниев, С.С. Новосад, Б.М. Костюк Влияние облучения ультрафиолетовым светом на рентгено- и термолюминесценцию кристаллов бромистого кадмия с примесью серебра // *Изв. РАН. Сер. Неорганические материалы*, **34**(8), С. 974–977 (1998).
- [14] С.С. Новосад, Б.М. Костюк Вплив домішки йоду на спектральні характеристики фотохромного матеріалу $\text{CdBr}_2\text{:Ag}$ // *УФЖ*, **43**(7), С. 871–875 (1998).
- [15] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов *Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов*. Зинатне, Рига. 252 с. (1979).
- [16] Т.А. Кукетаев, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик Спектры ионизации Ag^+ - и Cu^+ -центров в кристаллах NaCl и KCl // *Труды ИФА АН ЭССР*, **39**, С. 123–140 (1972).
- [17] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. Наука, М. 320 с. (1986).
- [18] И.З. Индутный, М.Т. Костышин, О.П. Касярум и др. *Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник*. Наук. думка, Киев. 240 с. (1992).
- [19] Б.М. Каливошка, С.С. Новосад Электретное состояние в кристаллах иодистого кадмия, обусловленное термоградиентной поляризацией // *Физика и химия твёрдого тела*, **6**(4), С. 555–560 (2005).
- [20] Ф.Н. Заитов, Ш.И. Исмаилов Термический отжиг радиационных микродефектов в KCl:Ag // *Труды ИФА АН ЭССР*, **52**, С. 139–153 (1981).
- [21] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина *Электронные центры окраски в ионных кристаллах*. Восточно-Сибирское книжное изд-во, Иркутск. 208 с. (1977).
- [22] А.С. Кузнецов, Г.И. Хютт, И.В. Яэк Дырочные центры захвата в сульфиде кальция // *Труды ИФА АН ЭССР*, **43**, С. 223–233 (1975).

S.S. Novosad, I.S. Novosad

The photo- and thermostimulated processes in photochromic $\text{CdBr}_2\text{:Cu}$ crystals

*‘Ivan Franko’ Lviv National University,
Franko Lviv National University, 1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine,
tel. (0322) 964-679, e-mail: novosadis@rambler.ru*

The photo- and thermostimulated processes in photochromic $\text{CdBr}_2\text{:Cu}$, $\text{CdBr}_2\text{:Cu,Cl}$, $\text{CdBr}_2\text{:Cu,I}$ crystals grown by the Bridgman-Stockbarger method have been studied. It was established, that the concentration of copper impurity, the temperature and also the homology anion impurity are influenced on the efficiency of photochemical transformations (PCT) in $\text{CdBr}_2\text{:Cu}^+$ crystal. It was supposed, that appearance of unstructured additional background absorption in the region of transparency after the optical irradiation of samples of weakly alloyed $\text{CdBr}_2\text{:Cu}$ crystals is conditioned by photodecomposition of lightsensitive $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{V}_{\text{I}}^+) - \text{Cd}_i^+\}$ centers. The PCT in cadmium bromide with considerable concentration of copper impurity are caused by change of charge state of activated centers. The complex $\{(\text{Cu}_{\text{Cd}}^+) - \text{Cu}_i^+\}$ centers are decayed and $\text{Cu}_{\text{Cd}}^{2+}$ -centers and $n\text{Cu}^0$ colloids are created in such crystals under irradiation of UV-light from the region of photosensitive. In strong alloyed systems the kinetic of photostimulated process of coloring besides the change of charge state of activated centers also are determined by the conditions of irradiation as a results of the change of optical properties and the thickness of irradiation layer of $\text{CdBr}_2\text{:Cu}$. The reverse process of thermal uncoloring of crystal are taken place through oxidation of Cu^0 -centers by $\text{Cu}_{\text{Cd}}^{2+}$ ions with the help of migration process of holes thermodelocalized from divalent copper ions through anion sublattice to colloid metal parts.